



Departamento de Química
FACULTAD DE
CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE

Ecuaciones Fundamentales de la Termodinámica

José J. Cárcamo-Vega

Contenido Clase

02-10-2020

Tercer Principio de la Termodinámica

Ecuaciones fundamentales de la Termodinámica.

Ecuación de Estado Termodinámica.

Propiedades de A y G .

Relación entre la temperatura y la Energía Libre de Gibbs.

Tercer principio

A $T = 0$, desaparece toda la energía del movimiento térmico y en un cristal perfecto todos los átomos o iones están uniformemente distribuidos en una red regular. La ausencia de desorden espacial y movimiento térmico sugiere que tales materiales tienen entropía nula. Esta conclusión es consistente con la interpretación molecular de la entropía, puesto que $S = 0$ si existe sólo una forma de ordenar las moléculas.

Teorema de Nerst

La variación de entropía que acompaña a cualquier transformación física o química tiende a cero cuando la temperatura tiende a cero: $\Delta S \rightarrow 0$ para $T \rightarrow 0$.

Si la entropía de cada elemento en su estado más estable a $T = 0$ se toma como cero, entonces todas las sustancias tienen una entropía positiva que puede ser cero a $T = 0$, y que se hace cero para todas las sustancias que sean cristales perfectos, incluyendo compuestos.

Entropías y el tercer Principio

Al considerar el tercer principio $S_0 = 0$ para cristales perfectos. Las entropías calculadas aplicando este criterio se llaman entropías del tercer principio o solo entropías estándar.

$$\Delta_r S^\ominus = \sum_{\text{Products}} \nu S_m^\ominus - \sum_{\text{Reactants}} \nu S_m^\ominus$$

$$\Delta_r S^\ominus = \sum_j \nu_j S_m^\ominus \text{ (J)}$$

standard reaction entropy, $\Delta_r S^\ominus$

Las entropías molares estándar de iones en solución se informan en una escala en la que la entropía estándar de los iones H^+ en el agua se toma como cero a todas las temperaturas:

$$S^\ominus(\text{H}^+, \text{aq}) = 0$$

Synoptic Table 3.3* Standard Third-Law entropies at 298 K

	$S_m^\ominus / (\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$
<i>Solids</i>	
Graphite, C(s)	5.7
Diamond, C(s)	2.4
Sucrose, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (s)	360.2
Iodine, I_2 (s)	116.1
<i>Liquids</i>	
Benzene, C_6H_6 (l)	173.3
Water, H_2O (l)	69.9
Mercury, Hg(l)	76.0
<i>Gases</i>	
Methane, CH_4 (g)	186.3
Carbon dioxide, CO_2 (g)	213.7
Hydrogen, H_2 (g)	130.7
Helium, He	126.2
Ammonia, NH_3 (g)	126.2

Incremento de energía libre de una reacción (ΔG)

Se pueden combinar las entalpías y entropías de reacción estándar para obtener la energía de reacción estándar, $\Delta_r G^\ominus$:

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T\Delta_r S^\ominus$$

$$T = \frac{\Delta_r H^\ominus}{\Delta_r S^\ominus}$$

La energía de Gibbs de formación estándar es la energía de Gibbs estándar de la reacción de formación de un compuesto a partir de sus elementos en sus estados de referencia.

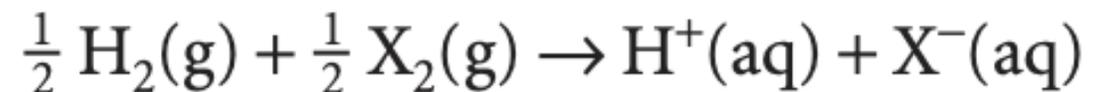
- G es una función de estado.
- Al igual que el incremento entálpico, el incremento de energía libre de una reacción puede obtenerse a partir de $\Delta_f G^\ominus$ de reactivos y productos.

$$\Delta_r G^\ominus = \sum_{\text{Products}} \nu \Delta_f G^\ominus - \sum_{\text{Reactants}} \nu \Delta_f G^\ominus$$

En soluciones a todas las temperaturas

$$\Delta_f G^\ominus(\text{H}^+, \text{aq}) = 0$$

Los factores responsables de la magnitud de la energía de Gibbs de formación de un ion en solución se pueden identificar analizándolo en términos de un ciclo termodinámico. Consideramos las energías de Gibbs estándar de formación de Cl^- en agua el cual es -131 kJ mol^{-1} . Ejemplo.

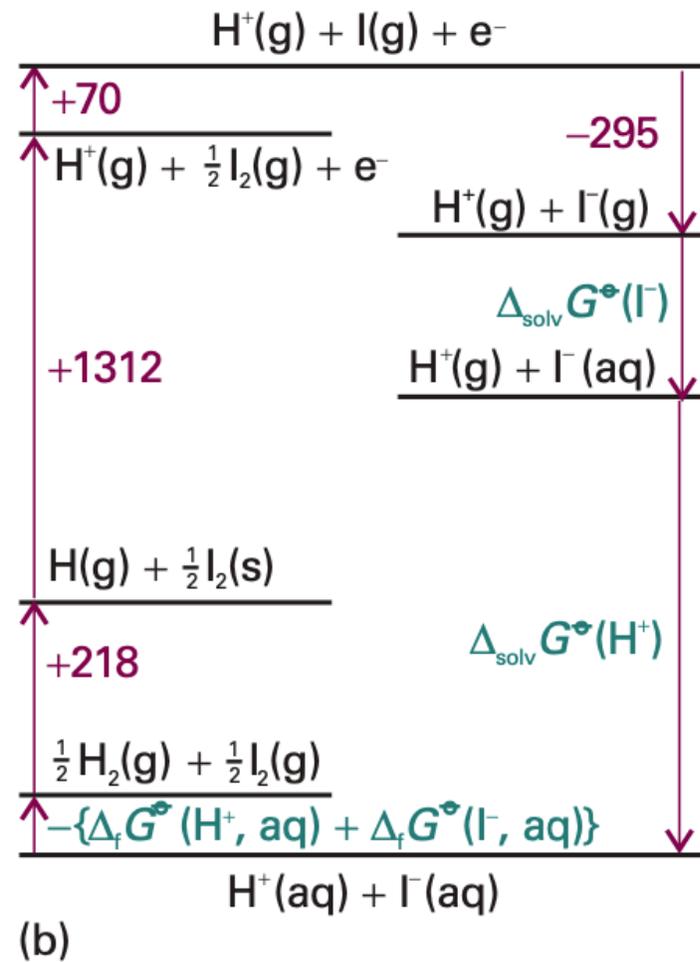
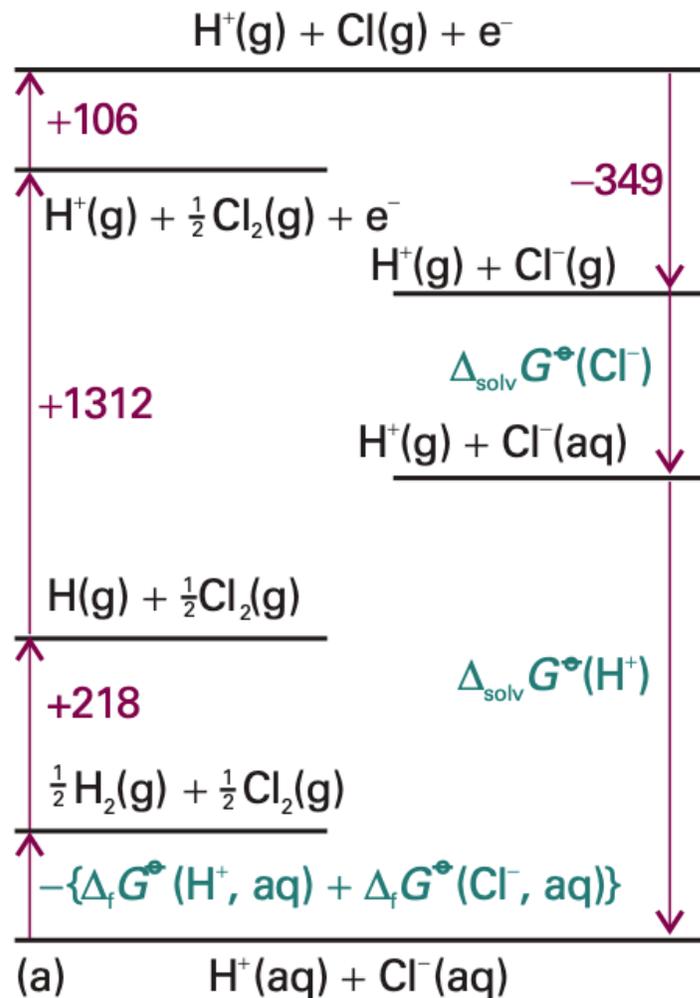


La suma de las energías de Gibbs para todos los pasos alrededor de un ciclo cerrado es cero, entonces

$$\Delta_f G^\ominus(\text{Cl}^-, \text{aq}) = 1272 \text{ kJ mol}^{-1} + \Delta_{\text{solv}} G^\ominus(\text{H}^+) + \Delta_{\text{solv}} G^\ominus(\text{Cl}^-)$$

Synoptic Table 3.4* Standard Gibbs energies of formation (at 298 K)

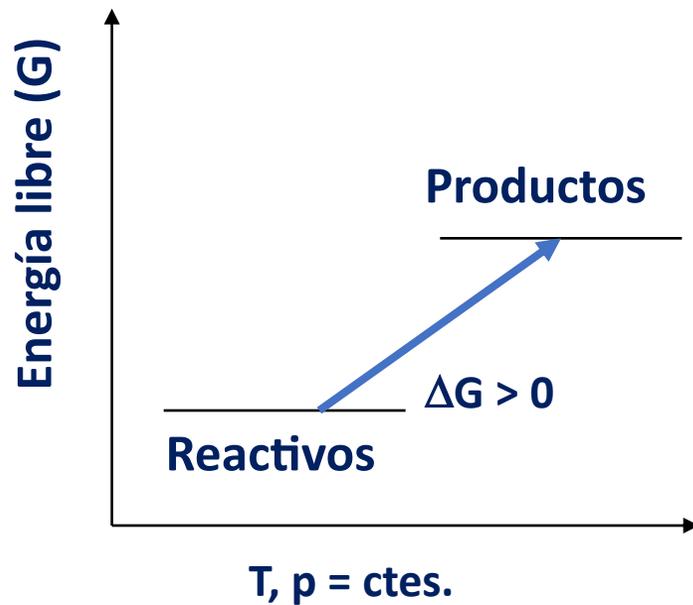
	$\Delta_f G^\ominus / (\text{kJ mol}^{-1})$
Diamond, C(s)	+2.9
Benzene, $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$	+124.3
Methane, $\text{CH}_4(\text{g})$	-50.7
Carbon dioxide, $\text{CO}_2(\text{g})$	-394.4
Water, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-237.1
Ammonia, $\text{NH}_3(\text{g})$	-16.5
Sodium chloride, $\text{NaCl}(\text{s})$	-384.1



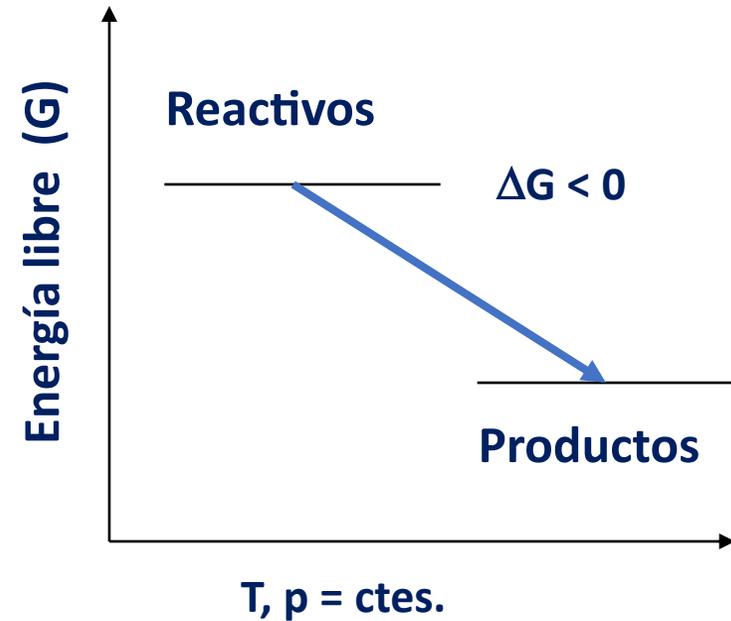
Los ciclos termodinámicos para la discusión de las energías de Gibbs de solvatación (hidratación) y formación de (a) iones cloruro, (b) iones yoduro en solución acuosa. La suma de los cambios en las energías de Gibbs alrededor del ciclo suma cero porque G es una función de estado.

Energía libre y Espontaneidad de las reacciones químicas

• Reac. no espontánea



Reac. espontánea



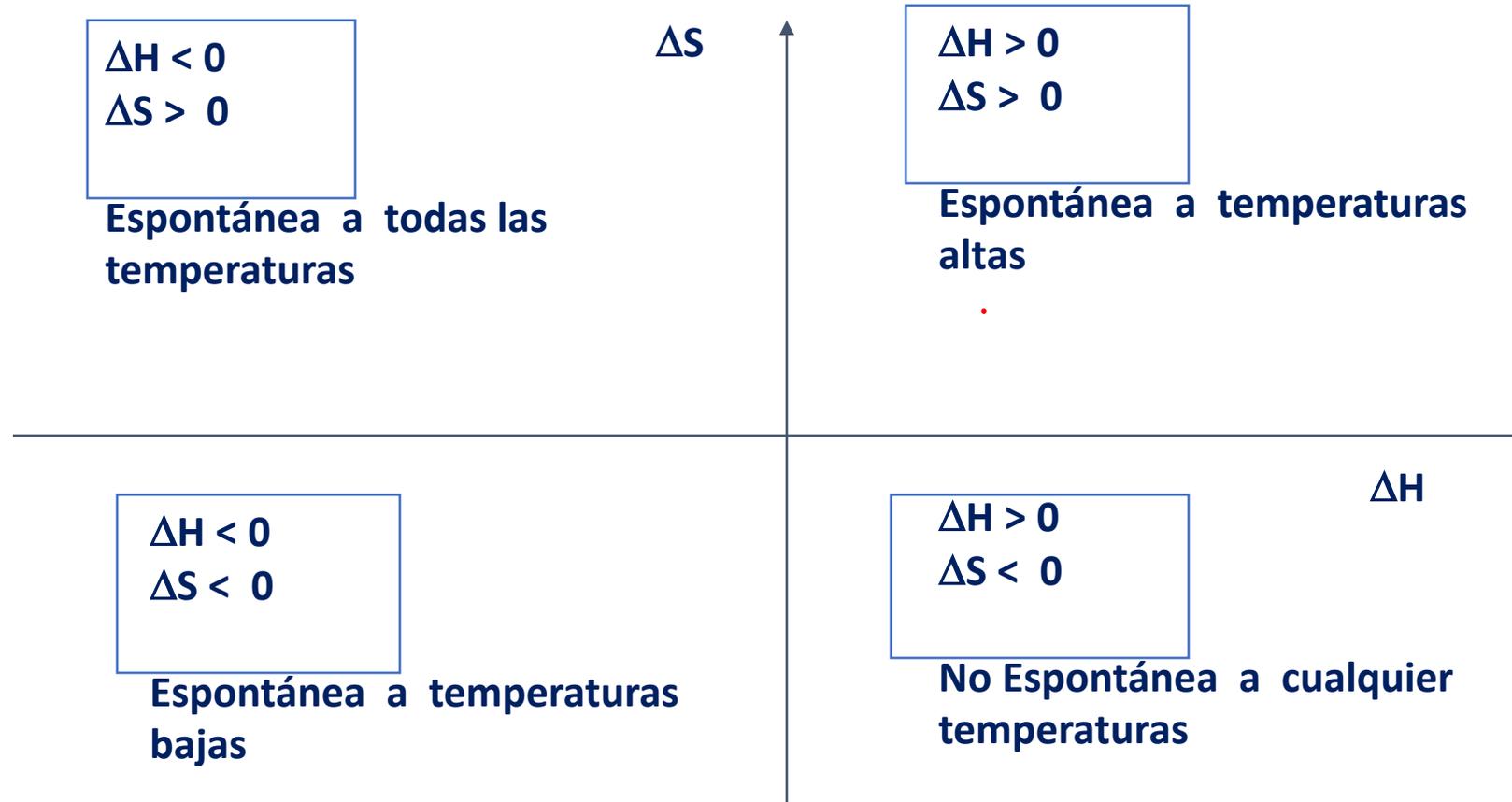
Espontaneidad en las reacciones químicas.

- No siempre las reacciones exotérmicas son espontáneas.
- Hay reacciones endotérmicas espontáneas:
 - Evaporación de líquidos.
 - Disolución de sales...
- Ejemplos de reacciones endotérmicas espontáneas:
- $\text{NH}_4\text{Cl(s)} \rightarrow \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \quad \Delta H^0 = 14'7 \text{ kJ}$
- $\text{H}_2\text{O(l)} \longrightarrow \text{H}_2\text{O(g)} \quad \Delta H^0 = 44'0 \text{ kJ}$

Espontaneidad de las reacciones químicas.

- Una reacción es espontánea cuando ΔG ($\Delta H - T \times \Delta S$) es negativo.
- Según sean positivos o negativos los valores de ΔH y ΔS (T siempre es positiva) se cumplirá que:
 - $\Delta H < 0$ y $\Delta S > 0 \Rightarrow \Delta G < 0$ Espontánea
 - $\Delta H > 0$ y $\Delta S < 0 \Rightarrow \Delta G > 0$ No espontánea
 - $\Delta H < 0$ y $\Delta S < 0 \Rightarrow \Delta G < 0$ a T bajas $\Rightarrow \Delta G > 0$ a T altas
 - $\Delta H > 0$ y $\Delta S > 0 \Rightarrow \Delta G < 0$ a T altas $\Rightarrow \Delta G > 0$ a T bajas

Espontaneidad de las reacciones químicas



En resumen, Energía libre de Gibbs (G)

- En procesos a T constante se define como:

$$G = H - T \cdot S \qquad \Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

- En condiciones estándar: $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0$
- $\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorno}} > 0$ (p. espontáneos)

Multiplicando por “-T” y como “ $-T \Delta S_{\text{entorno}} = \Delta H_{\text{sist}}$ ”

- $-T \cdot \Delta S_{\text{universo}} = -T \cdot \Delta S_{\text{sist}} + \Delta H_{\text{sist}} = \Delta G < 0$
- En procesos espontáneos: $\Delta G < 0$
- Si $\Delta G > 0$ la reacción no es espontánea
- Si $\Delta G = 0$ el sistema está en equilibrio

Propiedad fundamental de la energía de Gibbs

- La propiedad fundamental para estudiar equilibrios a T y P constantes es G.

$$dG < 0 \text{ procesos espontáneos, } dG = 0 \text{ en el equilibrio}$$

Si algún proceso puede reducir la energía libre del sistema, ese proceso ocurrirá espontáneamente.

Si la energía libre está en un mínimo, el sistema ha alcanzado el equilibrio.

Variaciones de G

- Comenzamos considerando un sistema que no cambia su composición.

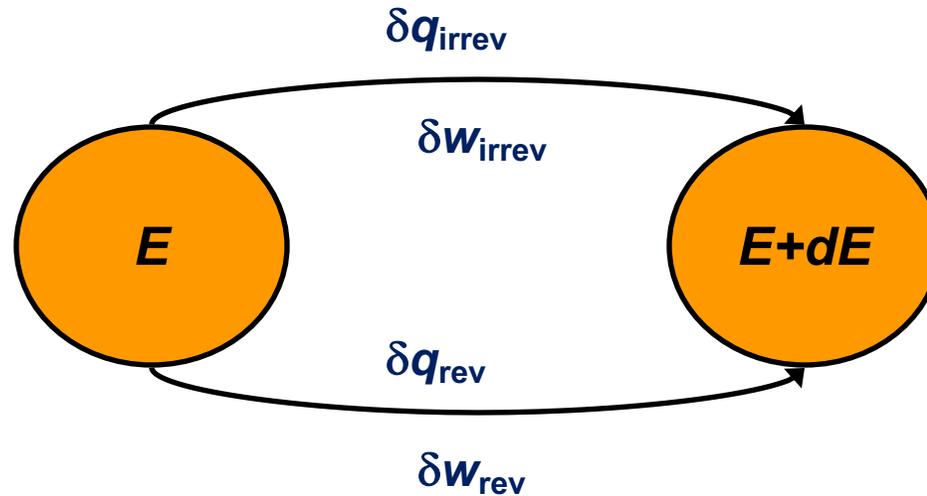
$$G = E + PV - TS$$

$$dG = dE + PdV + VdP - TdS - SdT$$



Necesitamos una
expresión para dE

¿Cuánto vale dE ?



$$dE = \delta q_{\text{irrev}} + \delta w_{\text{irrev}} = \delta q_{\text{rev}} + \delta w_{\text{rev}}$$

$$dE = TdS - PdV$$

Sistema cerrado
En ausencia de w^*
Sin cambios de composición
irreversibles.

$$dG = dE + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$dE = TdS - PdV$$

$$dG = -SdT + VdP$$

Esta es la expresión para dG para sistemas cerrados, que no cambian su composición y no realizan w^*

$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i}$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i}$$

- La energía libre siempre disminuye con T.
- La energía libre de los gases es más sensible a T que la de líquidos y sólidos.
- La energía libre siempre aumenta con P.
- La energía libre de los gases es más sensible a la presión que la de líquidos y sólidos.

Sistemas que cambian su composición

- Para sistemas de un componente:

$$G(T, P, n) = n\bar{G}(T, P)$$

- En general para varios componentes:

$$G(T, P, n_1, n_2, \dots, n_N) \neq n_1\bar{G}_1(T, P) + n_2\bar{G}_2(T, P) + \dots + n_N\bar{G}_N(T, P)$$

- La relación entre G_{total} y los G_i no es sencilla
- Comparar esta propiedad de G idéntico comportamiento de V .

Variación de la energía de Gibbs con la temperatura

Utilizando relaciones de Maxwell, se tiene que:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S,$$

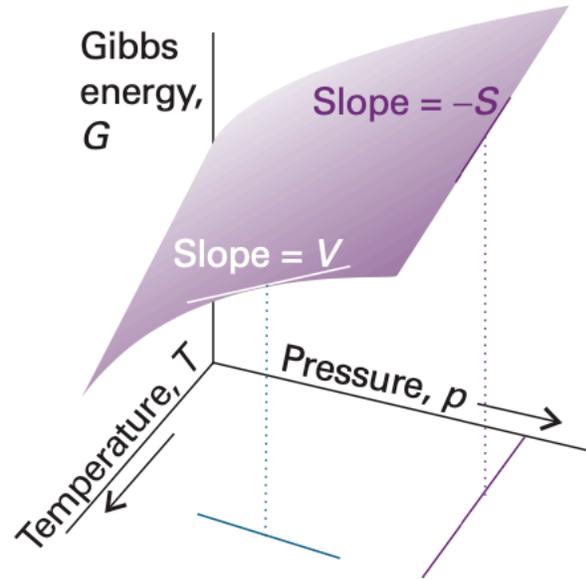
Por lo que se puede escribir:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = \frac{G - H}{T}$$

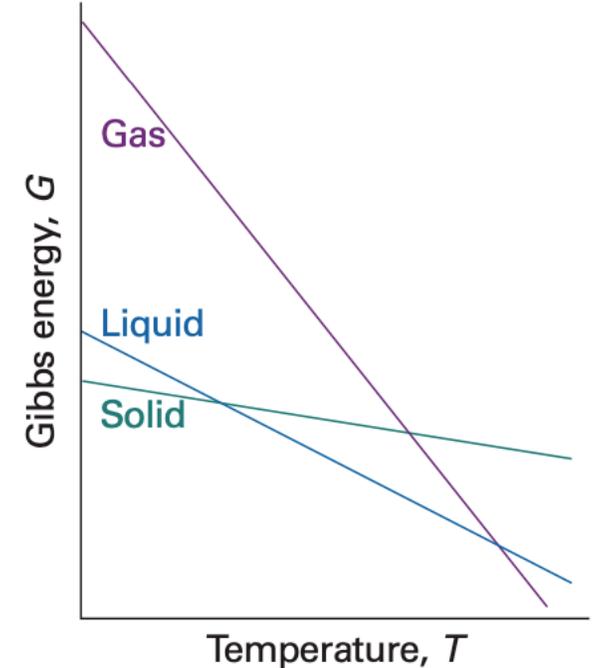
Reordenando, se tiene:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -\frac{H}{T^2}$$

Ecuación Gibbs–Helmholtz



5.2 La variación de la energía de Gibbs con la presión viene fijada por el volumen de la muestra. Puesto que el volumen de la fase gas de una sustancia es mayor que el ocupado por la misma cantidad de la fase líquida y el correspondiente volumen de la fase sólida es menor (para la mayor parte de sustancias), la energía de Gibbs varía con mayor rapidez en la fase gas que en la fase líquida y, a su vez, más que en la fase sólida. Puesto que los volúmenes de las fases líquida y sólida de una sustancia son similares, la variación que sufren al modificar la presión es muy parecida.



5.1 La variación de la energía de Gibbs con la temperatura viene fijada por la entropía. Al ser la entropía de la fase gas de una sustancia mayor que la de la fase líquida y la de ésta superior a la de la fase sólida, la energía de Gibbs varía con mayor rapidez en la fase gas que en la fase líquida y, a su vez, más que en la fase sólida.

La ecuación de Gibbs-Helmholtz es más útil cuando se aplica a cambios, incluidos cambios de estado físico y reacciones químicas a presión constante. Entonces, debido a que $\Delta G = G_f - G_i$ para el cambio de energía de Gibbs entre los estados final e inicial y debido a que la ecuación se aplica tanto a G_f como a G_i , podemos escribir:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \frac{1}{T} \right)_p = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

Variación de la energía de Gibbs con la presión

Para encontrar la energía de Gibbs a una presión en términos de su valor a otra presión, siendo la temperatura constante, establecemos $dT = 0$, que da $dG = Vdp$, e integramos:

$$G(p_f) = G(p_i) + \int_{p_i}^{p_f} V dp$$

Para cantidades molares, se tiene que:



$$G_m(p_f) = G_m(p_i) + \int_{p_i}^{p_f} V_m dp$$

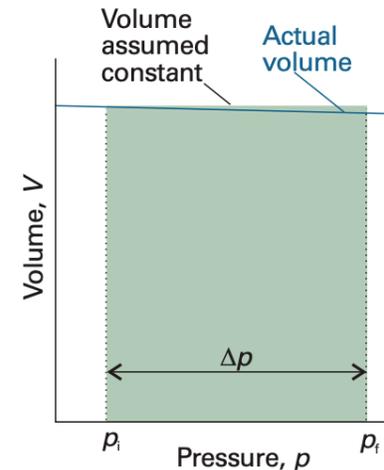
Mayor efecto en gases

Esta expresión es aplicable a cualquier fase de la materia, pero para evaluarla necesitamos saber cómo el volumen molar, V_m , depende de la presión.

El volumen molar de una fase condensada cambia solo ligeramente a medida que la presión cambia, por lo que podemos tratar V_m como una constante y sacarla de la integral:

$$G_m(p_f) = G_m(p_i) + V_m \int_{p_i}^{p_f} dp = G_m(p_i) + (p_f - p_i) V_m$$

Normalmente podemos suponer que las energías de Gibbs de sólidos y líquidos son independientes de la presión.



Los volúmenes molares de gases son grandes, por lo que la energía de Gibbs de un gas depende en gran medida de la presión. Además, debido a que el volumen también varía notablemente con la presión, no podemos tratarlo como una constante en la integral de la ecuación anterior.

Para un gas perfecto se tiene:

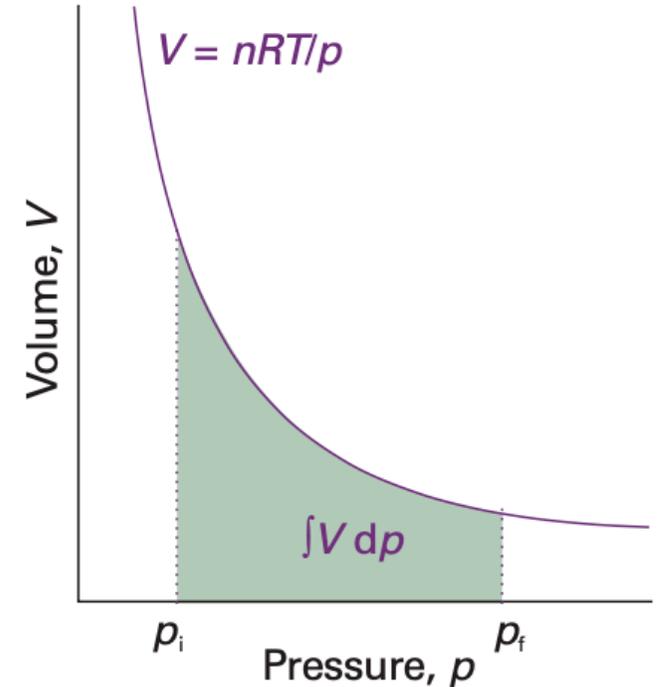
$$V_m = RT/p$$

Por que en estas condiciones G_m se puede escribir como:

$$G_m(p_f) = G_m(p_i) + RT \int_{p_i}^{p_f} \frac{dp}{p} = G_m(p_i) + RT \ln \frac{p_f}{p_i}$$

Al cosiderar presión estadar, $p_i = p^\ominus$ se puede excribir:

$$G_m(p) = G_m^\ominus + RT \ln \frac{p}{p^\ominus}$$



La diferencia de energía de Gibbs para un gas perfecto a dos presiones es igual al área que se muestra debajo de la isoterma del gas perfecto.